

PHOTOSENSITIVE THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND FORMING METHOD OF SOLDER RESIST PATTERN

Patent Number: JP3253093
Publication date: 1991-11-12
Inventor(s): OBA YOICHI; others: 06
Applicant(s): ASAHI CHEM RES LAB LTD
Requested Patent: ☒ JP3253093
Application Number: JP19900049229 19900302
Priority Number(s):
IPC Classification: H05K3/34
EC Classification:
Equivalents: JP2802801B2

Abstract

PURPOSE:To improve developing properties, sensitivity, resistance to chemicals, adhesion, etc., by making composition whose main component is specified photosensitive prepolymer, photopolymerization initiator, diluent, and melamines contain vinyl triazine or mixture of cyanogen amide.
CONSTITUTION:Vinyl triazine or mixture of vinyl triazine and dicyadiamide is contained in composition whose main components are the following; photosensitive prepolymer composed of reaction product of second-grade hydroxide group of esterified material produced by esterification reaction of novolak epoxy compound and unsaturated monocarboxylic acid and polybasic acid anhydride, photopolymerization initiator, photopolymerization vinyl based monomer or oligomer and/or organic solvent, and water-soluble of water-dispersed melamines. Thereby said composition is excellent in developing properties and photosensitivity, and solder resist using said composition is improved in adhesion, resistance to chemicals, resistance to plating, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平3-253093

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)11月12日
 H 05 K 3/34 D 6736-4E
 // G 03 F 7/027 5 1 1 9019-2H
 7/028 9019-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑭発明の名称 感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターン形成方法

⑰特 願 平2-49229

⑱出 願 平2(1990)3月2日

⑲発 明 者 大 場 洋 一 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内

⑲発 明 者 宮 部 光 二 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内

⑲発 明 者 野 内 峰 雄 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内

⑲出 願 人 株式会社アサヒ化学研究所 東京都八王子市諏訪町251番地

⑲代 理 人 弁理士 久米 英一
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

1. (A) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成するエステル化物の二級水酸基と飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物である感光性プレポリマー

(B) 光重合開始剤

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマーまたはオリゴマー及び／または有機溶剤及び

(D) 水溶性または水分散性メラミン樹脂を主成分とする感光性熱硬化性樹脂組成物において

(E) ビニルトリアジンまたはビニルトリアジンとジシアンジアミドの混合物

を含有してなることを特徴とする感光性熱硬化性樹脂組成物。

2. 無機充填剤を含有する特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. (A) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成するエステル化物の二級水酸基と飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物である感光性プレポリマー

(B) 光重合開始剤

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマーまたはオリゴマー及び／または有機溶剤

(D) 水溶性または水分散性メラミン樹脂

を主成分としてなる感光性熱硬化性樹脂組成物に

(E) ビニルトリアジンまたはビニルトリアジンとジシアンジアミドの混合物

を含有してなる感光性熱硬化性樹脂組成物をプリント配線板に全面に塗布し、パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像してパターンを形成し、その後、加熱して前記メラミン樹脂を

熱硬化させることを特徴とするプリント配線板の
 ソルダーレジストパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プリント配線板製造、金属精密加工などに使用され、特にプリント配線板用ソルダーレジストとして有用な新規な感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターン形成方法に関し、更に詳しくは、パターンを形成したフィルムを通し選択的に活性光線により露光し未露光部分を現像することによるソルダーレジストパターンの形成において、特に現像性に優れ且つ露光部の現像液に対する耐性を有し、ポットライフが長く、感光性、密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、及び電解金、無電解金、無電解銅などの耐メッキ性に優れたソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの形成方法に関する。

(従来の技術)

なくなってきた。このために、ドライフィルム型フォトソルダーレジストや液状フォトソルダーレジストとしては例えば、特開昭57-55914号公報に記載されたウレタンジ(メタ)アクリレートと特定のガラス転移温度を有する環状高分子化合物と増感剤とを含有して成るドライフィルム用の感光性樹脂組成物が用いられた。

一方、液状フォトソルダーレジストとしては、例えば、英国特許出願公開GB-2032939A号公報に記載されたポリエポキシドとエチレン性不飽和カルボン酸の固体もしくは半固体反応生成物と不活性無機充填剤と光重合開始剤と揮発性有機溶剤とを含有する光重合性塗装用組成物が用いられた。

また、前記の問題点を解決する方法として紫外線硬化成分に熱硬化性成分を加えた液状フォトソルダーレジストが提案された例えば、特開昭60-208377号公報に記載されたフェノールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和一塩基酸との反応物とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和一塩基酸との部分反応物と有機溶剤と光重合開始剤と

ソルダーレジストは、プリント配線板部品をはんだ付けするときに必要以外の部分へのはんだ付着の防止及び回路の保護を目的とするものであり、そのため、密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、及び耐メッキ性などが要求される。ソルダーレジストとして初期のものは、エポキシメラミン系の熱硬化型のものが使用されていた。更に例えば特公昭51-14044号公報に記載されたこれらを改良したエポキシ系の熱硬化型のものが産業用のプリント配線板用として主流として用いられた。また例えば特公昭61-48800号公報に記載された速硬化性の紫外線硬化型のものが民生用のプリント配線板用として主流として用いられた。また、ソルダーレジストの形成方法としてスクリーン印刷が利用されていたが、最近のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化、部品の表面実装化に対応するソルダーレジストパターンの形成には、ニジミ及び回路間への埋込み性に問題があり、ソルダーレジスト膜としての機能を果たし得

アミン系熱硬化剤を含有するソルダーレジストインキ用樹脂組成物が用いられた。この場合、分子中にエポキシ基を残存させ、それをアミン系熱硬化剤で硬化させことで熱硬化を併用していた。

一方エポキシ樹脂を添加する例として、例えば特開昭49-107333号公報に記載された末端エチレン基を二個含有する不飽和化合物と重合開始剤と少なくとも二個のエポキシ基を含む化合物とカルボキシル基を少なくとも二個含有する化合物から成る感光性組成物が用いられた。また同じく例えば特開昭61-272号公報に記載されたノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物とジイソシアネート類と一分子中に一個の水酸基を含有するポリ(メタ)アクリレート類との反応物と光重合開始剤と有機溶剤にエポキシ樹脂を併用するインキ組成物が用いられた。

また、例えば、特開昭61-243869号公報に記載されたノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応物と光重合開始剤と希釈剤とエ

ポキシ樹脂を併用するレジストインキ組成物が開示されていた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、エポキシメラミン系の熱硬化型のものは、はんだ耐熱性、耐薬品性及び耐メッキ性などに問題がある。

これらを改良したエポキシ系の熱硬化型のものは耐メッキ性が問題がある。

速硬化性の紫外線硬化型のものは、厚膜での内部硬化性が悪く、はんだ耐熱性も劣り、産業用のプリント配線板用としては使用できない。

ドライフィルム型フォトリソレジストの場合、高密度プリント配線板に用いた場合、ファインパターン形成性に優れているが、はんだ耐熱性や密着性が十分でない、また回路間への埋込み性も不十分であるという欠点を有している。

液状フォトリソレジストの場合は、ファインパターン形成性及び回路間への埋め込み性に優れているが、プリント配線板に対する密着性、はんだ耐熱性及び電気絶縁性などの問題がある。

時間現像が必要となり、露光部分が現像液に侵されるなどの問題がある。

従って、本発明の目的は、上記のような種々の欠点がなく、現像性及び感度共に優れ、かつ露光部の現像液に対する耐性があり、ポットライフが長い感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

更に、本発明の目的は、上記のような優れた特性のほか、ソルダーレジストに要求される密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐メッキ性等に優れた硬化塗膜が得られ、特に民生用プリント配線板や産業用プリント配線板などの製造に適した感光性熱硬化性樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの形成方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らはこれらの課題を解決するため種々検討の結果、

(A) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成する

ソルダーレジストインキ組成物の場合は、エポキシ基を残存させる分、感光基が減少するため、紫外線による硬化性が低下し、エポキシ基を多く残存させることが難しく、ソルダーレジストとしての特性を満足することができない。

ジイソシアネートを含有するインキ組成物はソルダーレジストとしての特性をある程度満足することができるが、感光性組成物は(メタ)アクリル酸含有アクリル系環状高分子化合物を基本にしておき、はんだ耐熱性や耐溶剤性が低い。また、いずれもエポキシ樹脂の比率を高めると光硬化性、いわゆる感度が低下し、露光部分の現像液に対する耐性が低下し易くなり長時間現像できず、未露光部分の現像残りが生じ易いなどの問題がある。

レジストインキ組成物は、アルカリ水溶液を現像液とするため、アルカリ水溶液に対する溶解性のないエポキシ樹脂の比率を高めると、同様に感度が低下し、また未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し易くなり、現像残りが生じたり、長

エステル化物の二級水酸基と飽和または不飽和多元塩基酸無水物との反応生成物である感光性プレポリマー

(B) 光重合開始剤、

(C) 希釈剤としての光重合性ビニル系モノマー及び/または有機溶剤、

(D) 水溶性または水分散性メラミン樹脂

(E) ビニルトリアジンまたはビニルトリアジンとジシアンジアミドの混合物

を含有してなる感光性熱硬化性樹脂組成物にすることにより解決した。

このような感光性熱硬化性樹脂組成物を、例えば、回路形成されたプリント配線板に、スクリーン印刷、カーテンコーター、ロールコーター、スプレーなどにより全面に塗布するか、あるいは前記組成物をドライフィルム化し、プリント配線板に直接ラミネートするか、または前記の方法により液状で塗布し、ウェットの状態または乾燥した状態でそのうえにドライフィルムをラミネートするなど、いずれの方法でも塗膜が形成出来る。

その後、レーザー光の直接照射あるいはパターンを形成したフォトマスクを通し選択的に高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、及びキセノンランプなどの活性光線により露光し、未露光部分を現像液で現像しパターンを形成することができる。

(作用)

感光性樹脂と共に、熱硬化性成分を併用したソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物の場合、従来一般に、熱硬化性成分として、エポキシ樹脂が用いられている。このようなエポキシ樹脂を用いて感光性熱硬化性樹脂組成物を調製した場合、エポキシ樹脂が感光性樹脂と絡み合った状態（各樹脂の分子鎖部分が絡み合った状態）で溶け込んでいるものと推定される。その結果、露光して未露光部分を、アルカリ水溶液で現像した場合、エポキシ樹脂はアルカリ水溶液に溶けず、しかもエポキシ樹脂と感光性樹脂が絡み合っている状態のため、未露光部分の感光性樹脂の溶出を妨げ、またエポキシ樹脂が溶けているがため硬化剤

との反応が速く、現像時に現像残りが生じる現象、いわゆる熱かぶりを生じ易くなり、現像性が悪くなる。

これに対して、本発明のように水溶性または水分散性メラミン樹脂を用いた場合、アルカリ水溶液で現像したとき、未露光部分の感光性樹脂と、熱硬化性樹脂がともに容易に除去され熱硬化性メラミン樹脂が感光性プレポリマーの溶出に悪い影響を及ぼすことなく現像性はきわめて良くなること、更に、特定の添加剤としてビニルトリアジンまたはビニルトリアジンとジシアンジアミドの混合物を配合することによって、特に耐メッキ性が向上することを最大の特徴とする。すなわち、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物は、主成分としてアルカリ水溶液に可溶もしくは分散されるメラミン樹脂を熱硬化性成分として更に特定の添加剤を用いたことを最大の特徴としている。

(発明の態様)

以下、本発明の感光性熱硬化性樹脂の各構成成分について説明する。

感光性プレポリマーとしては、ノボラック型エポキシ化合物と、不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基の全エステル化物の、エステル化反応によって生成する二塩基酸無水物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との付加物である。

前記ノボラック型エポキシ化合物とは、例えばフェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノール及びアルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類とエピクロロヒドリン及び／またはメチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるものが適しており、東都化成製YDCN-701、YDCN-704、YDPN-638、YDPN-602：大日本インキ化学工業製N-730、N-770、N-865、N-665、N-673、N-695、VH-4150、VH-4240、VH-4440、などが挙げられる。

またノボラック型エポキシ化合物の一部を、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、臭素化ビスフェノールA型、アミノ酸含有、脂環式、あるいはポリブタジエン変性などのグリシジルエーテル型のエポキシ化合

物に置き換えることができるが、クレゾールノボラック型エポキシ化合物を用いるのが特に好ましい。次に前記不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸、メタアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸及び、飽和または不飽和二塩基酸無水物と一分子中に一個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル類、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレンド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸及びメチルテトラヒドロフタル酸などの飽和または不飽和二塩基酸無水物とヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチルロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリア

クリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びトリグリシジルイソシアヌレート、ジアクリレートあるいは上記アクリレートに対応するメタクリレート類あるいは前記飽和または不飽和多塩基酸とグリシジル(メタ)アクリレートを常法による等モル比で反応させて得られる半エステルなどを単独または混合して用いられるが、特にアクリル酸が好ましい。次に前記飽和または不飽和多塩基酸無水物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレンド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、及びベンゾフェノンテトラカルボン酸等の無水物が用いられ、特に無水テトラヒドロフタル酸または無水ヘキサヒドロフタル酸が好ましい。

次に前記ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸によるエポキシ基の全エステル化合物は、エポキシ当量/カルボン酸当量が0.8～

3.3 好ましくは、0.9～1.1 の範囲で常法により反応が行なわれる。この当量比が0.8 以下では遊離酸が残存することにより、はんだ耐熱性が低下し3.3 を越える場合には感光性が低下するので好ましくない。例えば前記ノボラック型エポキシ化合物をセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルメチルケトン等の有機溶剤に溶解し、ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール等の熱重合禁止剤及びベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン類あるいはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド等の四級アンモニウム塩類を触媒として前記不飽和モノカルボン酸及び/または不飽和フェノール化合物を混合し70～140℃で加熱攪拌により反応させて得られる。次に前記ノボラック型エポキシ化合物の全エステル化合物の反応によって生成する二級水酸基と前記多塩基酸無水物の付加反応の比率は、全エステル化合物の有する二級水酸基当量に対し酸無水物当量は0.3 以上が好ましく、生成樹脂の酸価

の範囲は30～160mgKOH/g好ましくは45～120mgKOH/gである。酸価が30以下ではアルカリ現像液に対する溶解性が悪くなり、逆に160 以上では硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のソルダーレジストとしての諸特性を低下させる要因となる。

本発明に用いる感光性ブレポリマーは前記エポキシ樹脂の全エステル化合物と前記多塩基酸無水物より少なくとも一種選択し、混合し常法により70～120℃で加熱攪拌により反応させて得られる。次に光重合開始剤(B)の代表的なものとしては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン類及び、ベンゾインアルキルエーテル類：アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノンなどのアセトフェノン類：2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、

などのアントラキノン類：2,4-ジメチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類：アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類：ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどのベンゾフェノン類及び、キサントン類などがあり、単独あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。更に光重合開始剤(B)はエチル4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエートなどの安息香酸エステル類あるいは、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの三級アミン類のような公知慣用の光増感剤を単独あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。上記のような光重合開始剤(B)の使用量の好適な範囲は、前記感光性ブレポリマー(A)100重量部に対して0.2～30重量部、好ましくは2～20重量部である。

次に前記希釈剤 (C) としては、光重合性ビニル系モノマー及び／または有機溶剤が使用できる。

光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類：エチレングリコール、メチシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノまたはジアクリレート類：N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリルアミド類：N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類：ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコールまたは、これらのエチレンオキサイドあるいはプロピレオキサイドの付加物の多価アクリレート類：フェノキシアクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート及び、これらのフェノール類のエチレンオキサイドあるい

はプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類：グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジリイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルのアクリレート類：及びメラミンアクリレート及び／または、上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などがある。

一方、有機溶剤としては、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類：トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類：メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類：酢酸エチル、酢酸ブチル及び上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類：エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類：オクタン、デカンなどの脂

肪族炭化水素類：石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソレベントナフサなどの石油系溶剤などがあり、前記感光性プレポリマー (A) と相溶性が良いものが好ましい。

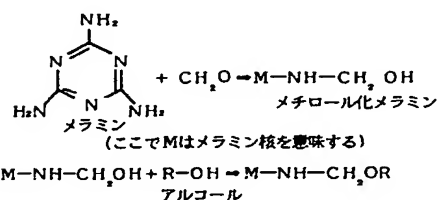
上記のような希釈剤 (C) は、単独または二種以上の混合物として用いられ、使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー (A) 100重量部に対して20～300重量部、好ましくは30～200重量部である。

上記希釈剤の使用目的は、光重合性ビニル系モノマーの場合は、感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するものであり、有機溶剤の場合は、感光性プレポリマーを溶解希釈せしめ、それによって液状として塗布し、ついで乾燥させることにより造膜せしめるためである。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

水溶性または水分散性メラミン樹脂 (D) として

は、メチル化メラミン樹脂、混合エーテル化メラミン樹脂が用いられる。

メラミン樹脂は、メラミンとホルマリンの反応によって生成するメチロール化メラミンを、アルコールでエーテル化したものである。



メチロール化度、エーテル化度の異なるものや、エーテル化に用いるアルコールの種類が異なるもの縮合度の異なるものなどが数多く市販されている。

メラミン樹脂の溶解性は、アルキルエーテル化に用いるアルコールの種類によって大きく異なる。

メチル化メラミン樹脂はメタノールによってアルキルエーテル化されたメラミン樹脂（一般に結合ホルムアルデヒドは3～6モル、残存メチロール基は0～2モル程度である）で、水溶性と油溶性の両方を兼ね備えている。また、混合エーテル化メラミン樹脂は二種以上のアルコール（例えばメタノールとブタノール）でエーテル化されたメラミン樹脂であり、水分散性と油溶性を兼ね備えている。ブチル化メラミン樹脂はn-ブタノールやイソ-ブタノールによってアルキルエーテル化されたメラミン樹脂で全二者に比べ残存メチロール基が多く、縮合して多核体となり分子量が大きく、各種の有機溶剤に溶解するが、水には不溶性である。

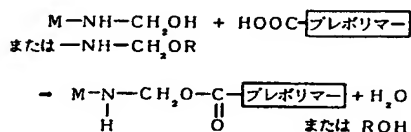
この発明におけるメラミン樹脂は、水溶性もしくは水分散性を有することが必要であるので、メチル化メラミン樹脂及び混合エーテル化メラミン樹脂の使用が好ましい。

以上のことから、本発明に用いられるメラミン樹脂(D)としては、大日本インキ化学工業製ウォ

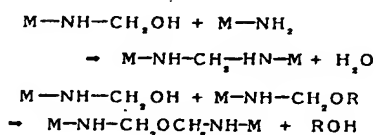
ーターゾルS-683 IM、三和ケミカル製ニカラック MW-22、MW-12LF、MW-30、MX-031、MS-21、MX-730、MX-705、日立化成製メラミン620、住友化学工業製スミマールM-30W、M-40W、M-50W、M-55、M-100Cなどのメチル化メラミン樹脂：三和ケミカル製ニカラック MX-40、NX-470、住友化学工業製スミマール M-66B、などの混合エーテル化メラミン樹脂などがある。

また、使用量の好適な範囲は、用いる感光性ブレポリマーとメラミン樹脂の構造によって異なるが、一般に感光性ブレポリマーとメラミン樹脂の比率が95:5～10:90（樹脂固形分の重量比）、更に好ましくは、90:10～20:80である。この比率よりもメラミン樹脂が少ないと塗膜の耐熱性が低下するし、多いと感光性が低下する。

本発明においてメラミン樹脂は、感光性ブレポリマーと次のようなエステル反応で架橋反応を生じると共に、



次のような縮合反応（メチレン化反応、ジメチレンエーテル化反応）によって強固な網目構造を形成し、塗膜の耐熱性、耐薬品性などを向上させるものと考えられる。



本発明に用いられる(E)成分としては、ビニルトリアジンまたはビニルトリアジンとジシアンジ

アミドの混合物がある。ビニルトリアジンの添加により耐無電解メッキ性が著しく向上し、更に、これにジシアンジアミドを併用することによりビニルトリアジンの添加量が少ない系でも耐無電解メッキ性が向上し、同時に耐硫酸性も向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

これらの添加剤は、感光性ブレポリマー、光重合性ビニル系モノマーまたはオリゴマー及び水溶性メラミン樹脂の固形分（溶剤分を除いた分）100重量部に対しビニルトリアジン単独では5～50重量部、好ましくは8～30重量部が用いられ、これ以下では耐無電解メッキ性の改良が十分でなく、これ以上添加しても効果が飽和する。

またビニルトリアジン／ジシアンジアミド系では、0.5～50部／0.2～10部、好ましくは1～30部／3～8部が用いられる。

ビニルトリアジンとジシアンジアミドはエポキシ樹脂の硬化剤としては公知であるが、本発明の組成物のように、カルボン酸含有樹脂とメラミン樹脂の系に添加して、耐薬品性や耐メッキ性を著

しく向上させる理由については、現在の所明らかとなっていない。

また、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物には、密着性、硬度などの特性を上げる目的で必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が使用でき、その配合比率は感光性熱硬化性樹脂組成物の0～60重量%であり、好ましくは5～40重量%である。

更に必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、オルベン、ベントン、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消

泡剤及び/または、レベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤などの密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

また、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類などの公知慣用のバインダー樹脂及び、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物グリシジル(メタ)アクリレートから合成されるポリエステル(メタ)アクリレート類や、多価アルコール類とジイソシアネート類と水酸基含有(メタ)アクリレート類から合成されるウレタン(メタ)アクリレート類などの公知慣用の感光性オリゴマーもソルダーマスクとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。

係る感光性熱硬化性樹脂組成物をフォトマスクを通し露光した後のソルダーレジストパターンを形成するための現像液としては、水酸化カリウ

ム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

(実施例)

以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、『部』及び『%』とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

製造例-1

エポキシ当量が218 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成製YDCN-702)1090部を攪拌機及び冷却器の付いた3つ口フラスコに入れ、90～100℃で加熱溶解し、攪拌する。次にアクリル酸396部とヒドロキノン0.6部とベンジルジメチルアミン7.0部を加えた。次に混合物を110～115℃昇温し、12時間攪拌反応し、反応装置から取り出し室温まで冷却したところ、酸価が4.5mgKOH/gのノボラック型エポキシ化合物のアク

リル酸による全エステル化合物が得られた。

次に得られた全エステル化合物450部とセロソルブアセテート125部と125部のイブソール#150(テトラメチルベンゼン主体の石油系溶剤:出光石油化学製)を製造例-1と同様の反応装置に入れ70～80℃に加温し溶解する。次にフタル酸無水物を120部混合し、95～100℃に昇温し8時間攪拌反応し、反応装置から取り出し、室温まで冷却したところ、固形分の酸価が50mgKOH/g、エポキシ当量45,000のノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸による全エステル化合物の酸無水物付加物(感光性ブレポリマー1)の有機溶剤液(固形分70%)が得られた。

比較例1

製造例-1で得られた感光性

ブレポリマー1の溶液	42.0部
ジベンタエリスリトール	
ヘキサアクリレート	3.5部
フタロシアニングリーン	0.5部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェ	

ニル]-2- モルフォリノプロパノン-1	2.5部
4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェ ノン	0.5部
硫酸バリウム	33.0部
アエロジル(シリカ)	2.0部
水溶性メラミン樹脂(メチル化メラ ミン樹脂、固形分70%、プロピレン グリコールメチルエーテルアセテート 溶液)	12.0部
プロピレングリコールメチルエーテル アセテート	4.0部

合計 100.0部

上記配合成分を予備混合後、3本ロールミルで2回混練し、感光性熱硬化性樹脂組成物を調整した。この感光性熱硬化性樹脂組成物を、スクリーン印刷法により銅/ガラエポプリント配線板の全面に塗布し、熱風循環炉に入れ、65°Cで30分間乾燥後室温まで冷却し、乾燥塗装を得た。

次にパターンを形成したフォトマスクを塗膜面

に接触させ、オーク製作所製メタルハライド灯露光装置を用いて露光し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液とし、2.0Kg/cm²のスプレー圧で現像し、水洗乾燥した。次に150°Cに昇温した熱風循環炉に30分間入れポストキュアし(熱硬化)、ソルダーレジストパターンを形成した。

実施例1~15、比較例2~5

比較例1で示した感光性熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、

比較例2	ビニルトリアジン(VT)	1.0部
3	"	2.0部
実施例1	"	4.0部
2	"	10.0部
3	"	13.0部
比較例4	ジシアンジアミド(DICY)	1.0部
5	"	2.0部
実施例4	VT/DICY	0.5 / 1.5部
5		0.5 / 2.0部
6		2.0 / 1.5部
7		2.0 / 2.0部

8	1.0 / 2.5部
9	2.0 / 2.5部
10	3.0 / 2.5部
11	4.0 / 2.5部
12	5.0 / 2.5部
13	6.0 / 0.2部
14	10.0 / 0.2部
15	13.0 / 0.2部

上記配合成分に変更した以外は比較例1と同様な方法により感光性熱硬化性組成物を調整した後、ソルダーレジストパターンを形成した。

上記実施例1~15及び比較例1~5において得られたソルダーレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストパターンの諸特性について試験した結果を第1表に示す。

第 1 表

	VT	DICY	鉛筆硬度	耐硫酸性	耐メッキ性	耐はんだ性
比較例1	0	0	7H	×	×	8回OK
比較例2	1.0	0	7H	×	×	8回OK
比較例3	2.0	0	7H	×	△	8回OK
比較例4	0	1.0	7H	△	×	6回OK
比較例5	0	2.0	7H	△	×	6回OK
実施例1	4.0	0	6H	×	○	8回OK
実施例2	10.0	0	6H	×	○	8回OK
実施例3	13.0	0	6H	×	○	8回OK
実施例4	0.5	1.5	7H	△	○	5回OK
実施例5	0.5	2.0	7H	△	○	5回OK
実施例6	2.0	1.5	7H	△	○	6回OK
実施例7	2.0	2.0	7H	○	○	6回OK
実施例8	1.0	2.5	7H	○	○	8回OK
実施例9	2.0	2.5	7H	○	○	8回OK
実施例10	3.0	2.5	7H	○	○	8回OK
実施例11	4.0	2.5	7H	○	○	8回OK
実施例12	5.0	2.5	7H	○	○	8回OK
実施例13	6.0	0.2	7H	×	○	10回OK
実施例14	10.0	0.2	7H	×	○	8回OK
実施例15	13.0	0.2	6H	×	○	8回OK

なお下記第1表の各性能の試験方法及び評価判定は下記の通りである。

また、第1表に示したすべての実施例と比較例において、感光性、現像性、密着性はいずれも○であり、絶縁性は初期で $10^{12}\Omega$ 以上、吸湿後 $10^{12}\Omega$ 以上であった。

1) 感光性試験

365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所製の積算光量計を用い $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、それぞれの現像液で $2\text{Kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で60秒間現像せしめた後の塗膜の状態を目視判定した。

- ：全く変化が認められないもの
- ：表面が僅かに変化しているもの
- △：表面が顕著に変化しているもの
- ×：塗膜が脱落するもの

2) 現像性試験

それぞれフォトリソマスクを通し365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所製の積算光量計を用い $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射したものをテストピースとし、それぞれの現像液で $2\text{Kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で

×：0/100～50～100

4) 鉛筆硬度試験

密着試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS K 5400の試験方法に従って1Kgの荷重で硬度を測定した。

5) 耐硫酸性試験

20vol % H_2SO_4 を 25°C に加熱し、テストピースをこの溶液中に1時間浸漬させた後、セロテープピーリングテストを行ない剥れの有無を評価する。

- ：剥れなし
- △：ごくわずかに剥れあり
- ×：剥れあり

6) 無電解ニッケルメッキ及び無電解金メッキ試験

脱脂、活性化などの前処理の後

↓

水洗

↓

無電解ニッケルメッキ PH 5.1 90°C 15分

60秒間現像を行なった後の未露光部の除去された状態を目視判定した。

- ：完全に現像ができたもの
- ：表面に薄く現像されない部分があるもの
- △：全体的に現像残りがあるもの
- ×：ほとんど現像されていないもの

3) 密着性試験

それぞれフォトリソマスクを通し365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所製の積算光量計を用い $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射したものを、それぞれの現像液で $2\text{Kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で60秒間現像を行なった後、各々の条件でポストキュアしテストピースとし、JIS D 0202の試験方法に従って着盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

- ：100/100で全く剥れないもの
- ：100/100でクロスカット部が少し剥れたもの
- △：50/100～90/100

↓

水洗

↓

酸活性化(35%) 塩酸 200mL / 25°C 60秒

↓

水洗

↓

無電解金メッキ 90°C 20分 PH5.8

上記条件で無電解ニッケルメッキまたは無電解金メッキまで行なったテストピースをセロハンテープによるピーリングテストを行ない剥れの状態を判定した。

- ：全く剥れない
- ：わずかに剥れる
- △：剥れが顕著に確認できるもの
- ×：塗膜が全体的に剥離してしまうもの

第1表に示す結果から明らかなように本発明の実施例において得られた感光性熱硬化性樹脂組成物は特定の添加剤を含有するため、特に無電解ニッケルメッキ及び耐無電解金メッキ性に優れている。

る。

7) 耐はんだ性試験

密着性試験と同じテストピースをそれぞれ、JIS C 6481の試験方法に従って、260 ° Cのはんだ浴に15秒間浸漬を繰り返し行なった後の塗膜の状態を評価した。

8) 絶縁抵抗測定

0.318mmのくし型テストパターンを用い、それぞれ密着性試験と同様の条件でテストピースを作成し、初期及び1時間煮沸し吸湿後の絶縁抵抗を測定した。

(効果)

以上のように、本発明に係る感光性熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂成分として、水溶性あるいは水分散性メラミン樹脂を用い、これに特定の添加剤を加えたことにより、露光部の現像液に対する耐性に優れ、かつ未露光部の現像性の良い、感光性にも優れた感光性熱硬化性樹脂組成物である。更に、このような感光性熱硬化性樹脂組成物を用いて、露光、現像し、その後熱硬化を行

なうことにより、密着性、硬度、はんだ耐熱性、電気絶縁性に優れ、とくに耐メッキ性の良好なソルダーレジストパターンを形成することができる。

特許出願人 株式会社アサヒ化学研究所

代理人 弁理士 久 米 英



第1頁の続き

②発明者	小久保	晴弘	東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内
②発明者	長坂	太郎	東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内
②発明者	師岡	功	東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内
②発明者	岩佐	山大	東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究所内